

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

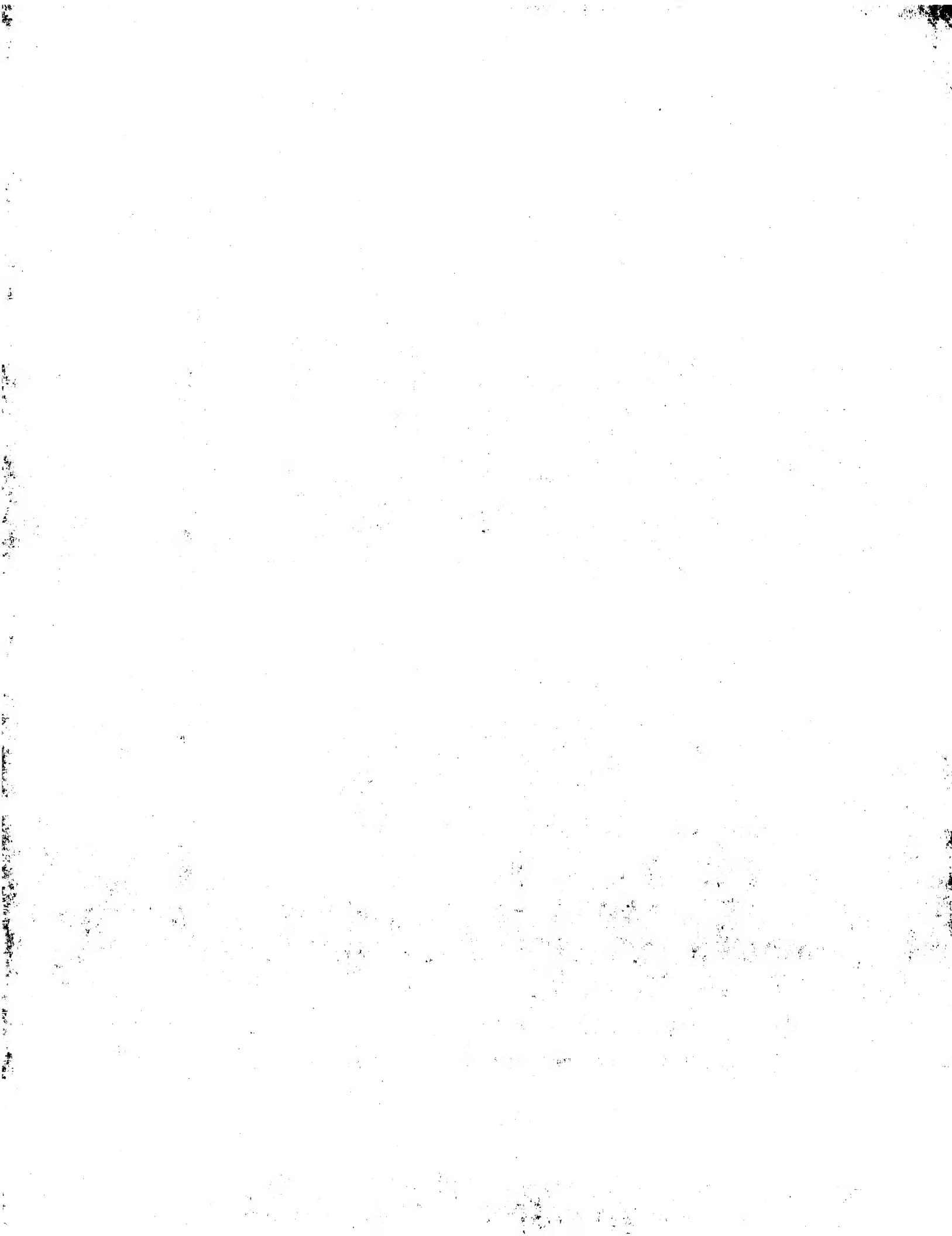
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**





FR2750985

Biblio

Desc

Claims

Page 1

Drawing

**esp@cenet**

## Preparation of acetic acid and/or methyl acetate by carbonylation in presence of iridium or rhodium

Patent Number: FR2750985

Publication date: 1998-01-16

Inventor(s): PATOIS CARL; PERRON ROBERT; THIEBAUT DANIEL

Applicant(s):: RHONE POULENC CHIMIE (FR)

Requested Patent:  FR2750985

Application Number: FR19960008589 19960710

Priority Number(s): FR19960008589 19960710

IPC Classification: C07C53/08 ; C07C51/12 ; C07C69/14

EC Classification: C07C51/12, C07C67/36

Equivalents:

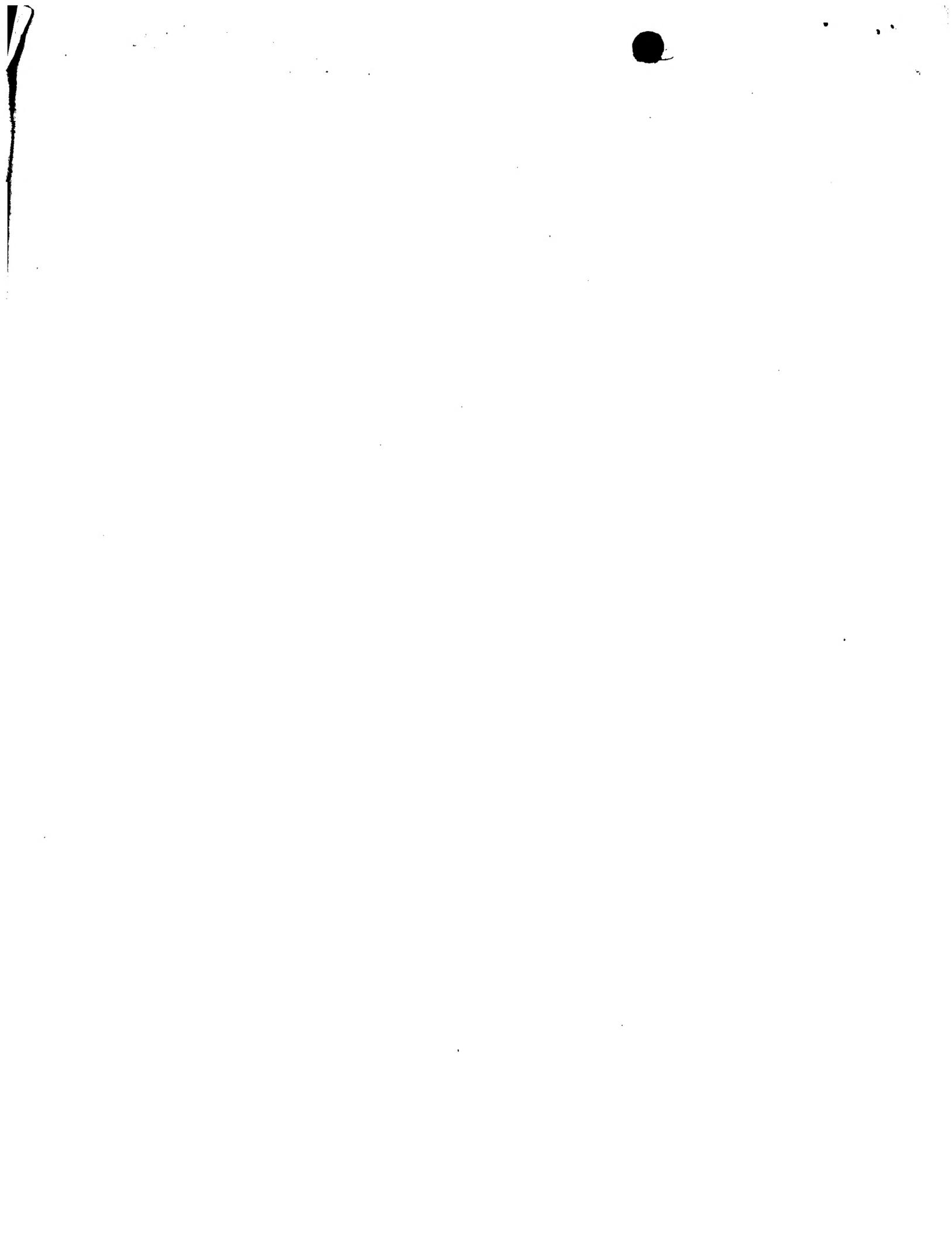
---

---

### Abstract

The preparation of acetic acid and/or methyl acetate is claimed. It consists of a carbonylation reaction between the corresponding alcohol and carbon monoxide in presence of a catalytic system comprising of a halogen promoter, a soluble iridium complex and a soluble rhodium complex. The reaction comprises of three steps: (a) a reaction zone where the reaction is carried out (b) a second zone where the resulting acid from (a) is separated from the reaction mixture by partial evaporation (c) the evaporated part containing the acid is purified in a third zone, the non-evaporated one being recycled.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2



(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(a n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 750 985

(21) N° d'enregistrement national :

96 08589

(51) Int Cl<sup>6</sup> : C 07 C 53/08. C 07 C 51/12. 69/14

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 10.07.96.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 16.01.98 Bulletin 98/03.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : PARDIES ACETIQUES — FR.

(72) Inventeur(s) : PATOIS CARL. PERRON ROBERT et THIEBAUT DANIEL.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : CABINET BEAU DE LOMENIE.

### (54) PROCEDE DE PREPARATION D'ACIDE ACETIQUE ET/OU D'ACETATE DE METHYLE PAR CARBONYLATION EN PRESENCE D'IRIDIUM ET DE RHODIUM.

(57) La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle, en mettant en oeuvre une réaction de carbonylation du méthanol avec du monoxyde de carbone, en présence d'un système catalytique comprenant au moins un promoteur halogéné et au moins un complexe soluble de l'iridium et au moins un complexe soluble du rhodium, la réaction étant mise en oeuvre dans une installation comprenant une première zone de réaction, une seconde zone dans laquelle l'acide formé est séparé du mélange réactionnel par vaporisation partielle, une troisième zone dans laquelle la partie vaporisée, comprenant notamment l'acide produit, est traitée en vue de la purification dudit acide; la partie non vaporisée étant recyclée au réacteur.

Le procédé selon l'invention est caractérisé par le fait que la teneur en eau dans la fraction liquide de la seconde zone est d'au moins 0.5% en poids.

FR 2 750 985 - A1



**PROCEDE DE PREPARATION D'ACIDE ACETIQUE ET/OU D'ACETATE DE  
METHYLE PAR CARBONYLATION EN PRESENCE D'IRIDIUM ET DE RHODIUM**

5       La présente invention concerne un procédé de préparation d'acide acétique, ou d'acétate de méthyle, par carbonylation, en phase liquide, de méthanol, en présence d'un catalyseur à base d'iridium et de rhodium.

10      Les procédés de carbonylation du méthanol, pour donner l'acide acétique, sont bien connus et font notamment l'objet d'une exploitation industrielle importante pour ce qui concerne plus spécialement les réactions catalysées par le rhodium.

15      De tels procédés sont habituellement exploités dans des installations constituées d'une zone de réaction comprenant un réacteur sous pression, d'une zone de séparation de l'acide formé, du reste du mélange réactionnel ; la séparation étant réalisée par vaporisation partielle dudit mélange. La partie vaporisée, comprenant notamment l'acide produit, est ensuite envoyée dans une zone de purification, constituée de plusieurs colonnes de distillation ; l'autre partie, comprenant plus particulièrement le système catalytique, reste sous forme liquide et est recyclée au réacteur.

20      Tout au long des études menées pour améliorer les procédés mettant en jeu le rhodium, notamment en ce qui concerne la productivité, on a été confronté au problème de la stabilité du catalyseur dans le milieu réactionnel. La dernière génération de procédé catalysée par le rhodium, qui est très productive, consiste à mettre en oeuvre la réaction avec une faible teneur en eau, et une teneur élevée en iodures solubles afin de conserver le catalyseur sous une forme soluble dans le milieu réactionnel.

25      En ce qui concerne la préparation d'acide acétique par catalyse mixte iridium / rhodium, la demande de brevet européen EP 618 183 décrit un nouveau procédé dans lequel on maintient une composition particulière du mélange réactionnel. On a remarqué que contrairement à l'enseignement de l'art antérieur, le rhodium était stable alors que les teneurs en eau mises en jeu dans la réaction étaient faibles et que la réaction était mise en oeuvre, en outre, sans les iodures solubles stabilisant le rhodium ou bien à des teneurs considérablement plus faibles que celles connues.

30      La mise en oeuvre industrielle de ce type de procédé peut cependant poser quelques difficultés, principalement dans la zone de vaporisation partielle du mélange réactionnel, car les conditions sont encore plus défavorables pour la stabilité du rhodium. En effet, outre les faibles teneurs en eau et en iodures solubles, voire l'absence de ces agents stabilisants, la concentration en monoxyde de carbone dissous dans le milieu réactionnel diminue de manière très importante lors de cette étape. Or il est à noter que si le monoxyde de carbone est l'un des réactifs, il représente aussi l'un

des ligands possibles des métaux engagés dans la réaction. Par conséquent, la stabilité du catalyseur métallique peut être diminuée dans cette zone du procédé.

L'objet de la présente invention se propose de remédier à ce problème de manière simple et efficace.

Ainsi, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle, en mettant en oeuvre une réaction de carbonylation de méthanol avec du monoxyde de carbone, en présence d'un système catalytique comprenant au moins un promoteur halogéné et au moins un complexe soluble de l'iridium et au moins un complexe soluble du rhodium, la réaction étant mise en oeuvre dans une installation comprenant une première zone de réaction, une seconde zone dans laquelle l'acide formé est séparé du mélange réactionnel par vaporisation partielle, une troisième zone dans laquelle la partie vaporisée, comprenant notamment l'acide produit, est traitée en vue de la purification dudit acide ; la partie non vaporisée étant recyclée au réacteur, procédé caractérisé en ce que la teneur en eau dans la fraction liquide de la seconde zone est d'au moins 0,5 % en poids..

On a en effet trouvé que des teneurs en eau de cet ordre de grandeur étaient essentielles pour maintenir sous forme soluble le catalyseur qui se trouve dans la fraction non vaporisée du mélange réactionnel.

Mais d'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui va suivre.

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, la réaction mise en jeu consiste à effectuer une carbonylation de méthanol, en présence d'un système catalytique comprenant au moins un promoteur halogéné et au moins un complexe de l'iridium et au moins un complexe de rhodium. Il est à noter que l'invention peut être mise en oeuvre avec un complexe mixte des deux métaux.

Le rapport atomique du rhodium à l'iridium peut varier dans de larges limites. Ainsi, il peut être compris entre 0,01 et 99.

Généralement, la concentration totale en métal catalytique dans le milieu réactionnel est comprise entre 0,1 et 100 mmol/l, de préférence entre 1 et 25 mmol/l.

Pour ce qui a trait aux divers éléments constitutifs du mélange réactionnel, catalyseur compris, on pourra se référer à la demande de brevet européen EP 618 183.

Néanmoins, le mélange réactionnel comprend de l'eau dans une teneur inférieure à 14 %, de préférence inférieure ou égale à 10% en poids du mélange réactionnel.

En outre, le méthanol est présent dans une teneur inférieure ou égale à 40 % en poids, rapporté au poids total du mélange réactionnel et, de préférence inférieure ou égale à 30 %.

Le mélange réactionnel comprend par ailleurs de l'acétate de méthyle à une teneur de préférence inférieure ou égale à 40 % en poids, rapporté au poids total du mélange réactionnel et, de préférence inférieure ou égale à 30 %...

Le mélange réactionnel comprend aussi un promoteur halogéné, qui correspond 5 de manière avantageuse à un iodure d'alkyle, ledit alkyle étant de préférence l'iodure de méthyle. Sa teneur est inférieure ou égale à 20 %, exprimé par rapport à la même référence, de préférence inférieure ou égale à 15 %.

Par ailleurs, selon une première variante, la réaction de carbonylation peut être mise en oeuvre en l'absence de sels solubles d'iodures.

10 Selon une seconde variante, la réaction de carbonylation est mise en oeuvre avec une teneur en sels solubles d'iodures inférieure ou égale à 5 % en poids, rapporté au poids total dudit mélange. De préférence, cette teneur est comprise entre 0 et 2 %.

15 Il est rappelé ici que les sels solubles sont choisis parmi les composés classiques organiques ou minéraux et plus particulièrement parmi les iodures de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Enfin, et de manière avantageuse, l'acide produit est employé comme solvant de la réaction, bien que d'autres solvants puissent être utilisés.

20 L'autre réactif nécessaire à l'obtention d'acide acétique est le monoxyde de carbone. Celui-ci peut être utilisé sous forme pure ou diluée dans des gaz tels qu' l'hydrogène, le méthane, le dioxyde de carbone ou tout autre type de gaz comme par exemple l'azote. De préférence, on utilise un monoxyde de carbone pur à au moins 98 % en volume.

La pression partielle en monoxyde de carbone varie habituellement entre 1 et 50 bar absolus de préférence entre 5 et 20 bar absolus.

25 Habituellement la réaction de carbonylation est réalisée à une température comprise entre 150 et 250 °C.

La pression totale est généralement comprise entre 5 et 200 bar absolus et, de préférence, entre 5 et 100 bar absolus.

30 Selon une caractéristique essentielle de l'invention, la teneur en eau dans la zone de vaporisation partielle du mélange est d'au moins 0,5 % en poids de la fraction liquide. Elle est plus particulièrement comprise entre 1 et 10 % en poids de la fraction liquide.

Les teneurs en promoteur halogéné et en acétate de méthyle varient dans de larges limites, qui dépendent de la composition du mélange réactionnel avant la vaporisation, de même que des conditions de vaporisation.

35 Cependant, selon un mode de réalisation particulier, la teneur en promoteur halogéné est inférieure ou égale à 10 % en poids de la fraction liquide.

La teneur en acétate de méthyle est plus particulièrement inférieure ou égale à 40% par rapport à la même référence.

**REVENDICATION**

- 5 Procédé de préparation d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle, mettant en oeuvre une réaction de carbonylation d'un alcool correspondant avec du monoxyde de carbone, en présence d'un système catalytique comprenant au moins un promoteur halogéné et au moins un complexe soluble de l'iridium et au moins un complexe soluble du rhodium, la réaction étant mise en oeuvre dans une installation comprenant une première zone  
10 de réaction, une seconde zone dans laquelle l'acide formé est séparé du mélange réactionnel par vaporisation partielle, une troisième zone dans laquelle la partie vaporisée, comprenant notamment l'acide produit, est traitée en vue de la purification dudit acide ; la partie non vaporisée étant recyclée au réacteur, procédé caractérisé en ce que la teneur en eau dans la fraction liquide de la seconde zone est d'au moins  
15 0,5 % en poids.

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche2750985  
N° d'enregistrement  
nationalFA 530927  
FR 9608589

## DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
D,X	EP 0 618 183 A (RHONE-POULENC CHIMIE) DOCUMENT EN ENTIER. -----	1
<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)</b>		
C07C		
1	Date d'achèvement de la recherche  20 Mars 1997	Examinateur  Klag, M
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		